

УДК 669.018.5:620.187

С. И. Рябцев, П. С. Гусевик, В. Ф. Башев, Ф. Ф. Доценко, П. А. Евдокимов  
*Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара*

## СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

У роботі досліджені умови формування метастабільних структур і фазові перетворення у процесі відпалу в плівках Ni, отриманих модернізованим методом трьохелектродного іонно-плазмового розпилювання (ИПР). У результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в свіженаніпелених плівках, отриманих при низькій енергії розпилення атомів та низькій швидкості напилювання, утворюється суміш фаз ГЦК Ni ( $L=5$  нм), слідів ГПУ Ni ( $L=9$  нм) і оксиду NiO. У плівках отриманих при більш низькому тиску плазмоутворюючого газу, і як наслідок, з більшою енергією розпилення атомів утворюється суміш фаз ГЦК Ni та оксиду NiO. Нагрів плівок Ni, в яких були знайдені сліди ГПУ фази, призводить до переходу ГПУ→ГЦК при температурі 300-320 °С. Плівки зі структурою ГЦК Ni підлягають структурним змінам при нагріві до більш високих температур, більше 350 – 450 °С. Установлено, що енергія активації ( $E_A$ ), розрахована за методом Кіссенджера, у випадку початку переходу ГПУ→ГЦК Ni перевищує  $E_A$  початку рекристалізації майже в три рази, і складає ~21000 К. Аналіз кривих розмагнічування плівок Ni показав, що гістерезис намагнічування спостерігається тільки в паралельному плівці полі, що свідчить про анізотропію магнітних властивостей.

**Ключові слова:** плівки Ni, іонно-плазмове розпилювання, область когерентного розсіяння, ГЦК і ГПУ Ni.

В работе исследованы условия формирования метастабильных структур и фазовые превращения в процессе отжига в пленках Ni, полученных модернизированным методом трехэлектродного ионно-плазменного распыления (ИПР). В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что в свеженанесенных пленках, полученных при низкой энергии распыленных атомов и низкой скорости напыления, образуется смесь фаз ГЦК Ni ( $L=5$  нм), следов ГПУ Ni ( $L=9$  нм) и оксида NiO. В пленках полученных при более низком давлении плазмообразующего газа, и как следствие, с большей энергией распыленных атомов образуется смесь фаз ГЦК Ni и следов оксида NiO. Нагрев пленок Ni, в которых были обнаружены следы ГПУ фазы, приводит к переходу ГПУ→ГЦК при температуре 300-320 °С. Пленки со структурой ГЦК Ni подвергаются структурным изменениям при нагреве до более высоких температур, выше 350 – 450 °С. Установлено, что энергия активации ( $E_A$ ), рассчитанная по методу Киссинджера, в случае начала перехода ГПУ→ГЦК Ni превышает  $E_A$  начала рекристаллизации почти в три раза и составляет ~21000 К. Анализ кривых размагничивания пленок Ni показал, что гистерезис намагничивания наблюдается только в параллельном пленке поле, что говорит об анизотропии магнитных свойств.

**Ключевые слова:** пленки Ni, ионно-плазменное распыление, область когерентного рассеяния, ГЦК и ГПУ Ni.

The formation conditions of metastable structures and phase transformations during heat treatment of Ni films obtained by the method of the three-electrode ion-plasmas sputtering were researched in this work. X-ray analysis showed that in the as-deposited films which obtained with low energy of sputtered atoms and low deposition rate there is formed a mixture of FCC Ni ( $L = 5$  nm), traces of HCP nickel ( $L = 9$  nm) and oxide NiO. Increase of the energy of sputtered atoms by a decrease of pressure of orifice gas leads to the formation at films a mixture of phases FCC nickel and traces of oxides. The heating of films of Ni with a mixture of FCC and HCP phases to 300 – 320 °C results in transformation of HCP in FCC. Freshly deposited films with the structure of FCC Ni are undergoing structural changes at heating above 350-450 °C. It is shown that energy of activating ( $E_A$ ) calculated by the method of Kissinger in the case of disintegration of HCP Ni exceeded from  $E_A$  of beginning of recrystallization almost in three times and attains ~21000 K. Analysis of the demagnetization curves of the films of nickel showed anisotropy of magnetic properties.

**Keywords:** films of Ni, ion-plasma sputtering, coherent-scattering regions, HCP and FCC Ni.

## Введение

Рентгеноструктурный анализ, оценка размеров ( $L$ ) областей когерентного рассеяния (ОКР) показали, что в свеженапыленных пленках, полученных при низкой энергии распыленных атомов и низкой скорости напыления ( $\sim 85$  нм/с) образуется смесь ГЦК Ni ( $L=5$  нм) и следов ГПУ Ni ( $L=9$  нм) и оксида NiO. Увеличение энергии распыленных атомов путем снижения давления плазмообразующего газа со 120 до 53 или 16 мПа приводит к образованию в свеженапыленных пленках смеси ГЦК Ni и следов оксида NiO. Показано, что почти двухкратное увеличение скорости напыления приводит к увеличению ОКР на  $\sim 20\%$ . Нагрев пленок Ni со структурой смеси ГЦК и ГПУ фаз до  $300 - 320$  °C приводит к распаду ГПУ фазы и росту ОКР ГЦК фазы. Свеженапыленные пленки со структурой ГЦК Ni подвергаются структурным изменениям при нагреве до более высоких температур, выше  $350 - 450$  °C. Эти изменения связаны, в основном, с рекристаллизационными процессами. Размер ОКР ГЦК Ni в этом случае увеличивается почти в 2 раза. В работе показано, что энергия активации ( $E_A$ ), рассчитанная по методу Киссенджера, в случае начала распада ГПУ Ni превышает  $E_A$  начала рекристаллизации почти в три раза и составляет  $\sim 21000$  К. Также показано, что увеличение скорости напыления приводит к повышению энергии активации начала рекристаллизации и свидетельствует об образовании более стабильной структуры в пленках. Анализ кривых намагничивания пленок Ni демонстрирует анизотропию магнитных свойств. Гистерезис намагничивания наблюдается только в параллельном пленке поле. При этом коэрцитивная сила не превышает 200 А/м.

Чрезвычайная чувствительность технологических условий получения пленок ионно-плазменным напылением позволяет в широких пределах изменять свойства этих пленок и наблюдать явления, не зафиксированные в массивных образцах.

Трехэлектродная система с термоэмиссионным катодом дает возможность менять энергию распыленных атомов за счет изменения энергии и интенсивности потока ионов инертного газа, ускоренных в темном пространстве высоковольтного зонда. При этом изменение плотности ионного тока определяется электронной температурой плазмы ( $T_e$ ), плотностью ионов плазмы ( $n_i$ ), которые в трехэлектродной системе изменяются за счет тока основного разряда ( $I_A$ ), напряжения высоковольтного зонда ( $U_M$ ) и давления рабочего газа ( $P$ ) [1].  $T_e$  можно оценить по значению негативного потенциала ( $U_{ст}$ ) изолированного электрода, который несложно измерять при напылении. Т. о., величины  $I_A$ ,  $U_M$ ,  $P$ ,  $T_e$  ( $U_{ст}$ ) однозначно определяют плотность ионного тока и энергию ионов [2 – 4]. При столкновении иона с материалом мишени возникает цепь соударений в результате которой импульс и энергия иона рассеивается в приповерхностной области, составляющей  $\sim 100$  атомных слоев. В результате с поверхности мишени вылетают атомы с энергией, составляющей значительную часть от энергии иона [5] и значительно превышающей энергию испарения вещества, достигающую 0,2 – 0,4 эВ.

Известно, что высокая кинетическая энергия осаждающихся атомов позволяет получать сверхнеравновесные состояния в формирующихся пленках. Для увеличения энергии осаждающихся атомов может использоваться метод модернизированного ионно-плазменного распыления с электростатическим ускорителем ионов плазмообразующего газа, Ar [6]. Было показано, что кинетическая энергия осаждающихся атомов с использованием метода модернизированного ионно-плазменного

распыления может изменяться от 100 до 200 эВ с уменьшением давления плазмообразующего газа от 53 до 13 мПа [7]. Повышение давления плазмообразующего газа повышает вероятность перезарядки ионов Ag и снижает значение полной энергии. Кинетическая энергия осаждающихся атомов в этом случае составляет ~20 эВ, если оценивать по предложенному ранее методу [7]. При обычном ионно-плазменном распылении эта энергия не превышает 3 – 5 % от полной энергии иона, т. е. 6 эВ [2, 7]. Эффективная скорость охлаждения при ионно-плазменном распылении, связанная со временем релаксации индивидуального атома на подложке, теоретически оценивается как  $10^{12} - 10^{14}$  К/с [8]. Т. е. можно говорить о «закалке из парообразного состояния» (ЗПС).

Цель данной работы состояла в определении влияния энергии осаждающихся атомов и скорости напыления на структуру и физические свойства пленок. В качестве объекта исследования были выбраны пленки никеля.

Модернизированным методом ионно-плазменного напыления составных мишеней (МИПН) [6] были получены однородные пленки Ni.

Условия неравновесного осаждения из пара приведены в табл.1.

Таблица 1

Условия осаждения пленок никеля

	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6	Ni7
$U$ , (кВ)	- 2	- 2	- 2	- 2	- 2	- 2	- 2
$I_{ан}$ , (А)	2	0.8	0.8	1	1	2	0.8
$P_{Ar}$ (мПа)	53	16	16	120	53	53	16
$\phi$ , (эВ)	100	200	200	20	100	100	200
$t_{нан}$ , (мин.)	24	24	28	13	24	18	30
$d$ , (нм)	200	115	140	79	103	158	139
$\eta$ , (нм/с)	140	80	80	101	72	147	77

Здесь:  $U$  – напряжение на мишени (высоковольтном зонде);  $I_{ан}$ , –анодный ток разряда;  $P_{Ar}$  – давление плазмообразующего газа (Ar);  $t_{нан}$  – время напыления;  $d$  – толщина пленок;  $\eta$  – скорость осаждения;  $\phi$  – оцененная кинетическая энергия осаждающихся атомов [7].

Осаждение пленок проводилось в идентичных условиях на ситалловые подложки и на свежие сколы монокристаллов NaCl. Пленки, осажденные на NaCl, отделялись растворением соли в дистиллированной воде и использовались для исследований фазового состава в исходном (свеженапыленном) состоянии и после нагревов либо методами рентгенофазового анализа с применением камеры Дебая в фильтрованном Со-излучении, либо при снижении времени напыления и толщины – методами просвечивающей электронной микроскопии. Физические свойства и термическая устойчивость исследовались на пленках, осажденных на ситалловые подложки. Полученные рентгенограммы и электронограммы сканировались. Далее на картинках выбиралась ось, вдоль которой определялась степень почернения и расстояние до точки отсчета с помощью специально разработанной программы, т. е. строился профиль вдоль выбранной оси. Для разработки программы была выбрана платформа Microsoft Windows, как

относительно простая и распространенная. В качестве языка программирования служил язык C++ с использованием приемов объектно-ориентированного программирования на инструментальной базе библиотеки компонентов Borland C++Builder 6.0. Построенный таким образом профиль использовался для фазового анализа и точного определения параметров решетки. Точность определения периода кристаллической решетки с учетом экстраполяции угла на  $90^\circ$  составляла  $\pm 3 \times 10^{-4}$  нм. Поверхностное электросопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом при непрерывном нагреве в вакууме  $\sim 10$  мПа с контролируруемыми скоростями нагрева от 4 до 20 К/мин. Коэрцитивная сила пленок  $H_c$  исследовалась с помощью вибромагнетометра в максимальном намагничивающем поле 1 Тл, расположенном параллельно и перпендикулярно поверхности пленки.

На рис.1 представлена характерная рентгенограмма, электронограмма и микрофотография пленки Ni4 в свеженапыленном состоянии и рентгенограмма после термообработки. Анализ рентгенограмм и электроннограмм этих и других образцов дает возможность увидеть, что в свеженапыленных пленках, полученных при низкой энергии распыленных атомов ( $\sim 25$  эВ) и малой скорости осаждения ( $\sim 100$  нм/с) формируется смесь из дисперсных ГЦК  $\alpha$ -Ni ( $L = 5$  нм), следов ГПУ  $\beta$ -Ni ( $L = 9$  нм) и оксида NiO. Размер (L) области когерентного рассеяния (ОКР) оценивался по формуле Селякова-Шеррера. Увеличение энергии распыленных атомов путем снижения давления плазмообразующего газа со 120 до 16 – 53 мПа приводит к образованию в свеженапыленных пленках уже смеси ГЦК никеля и следов NiO. Кроме того, почти двукратное увеличение скорости напыления ведет к увеличению размеров ОКР почти на  $\sim 20$  %.

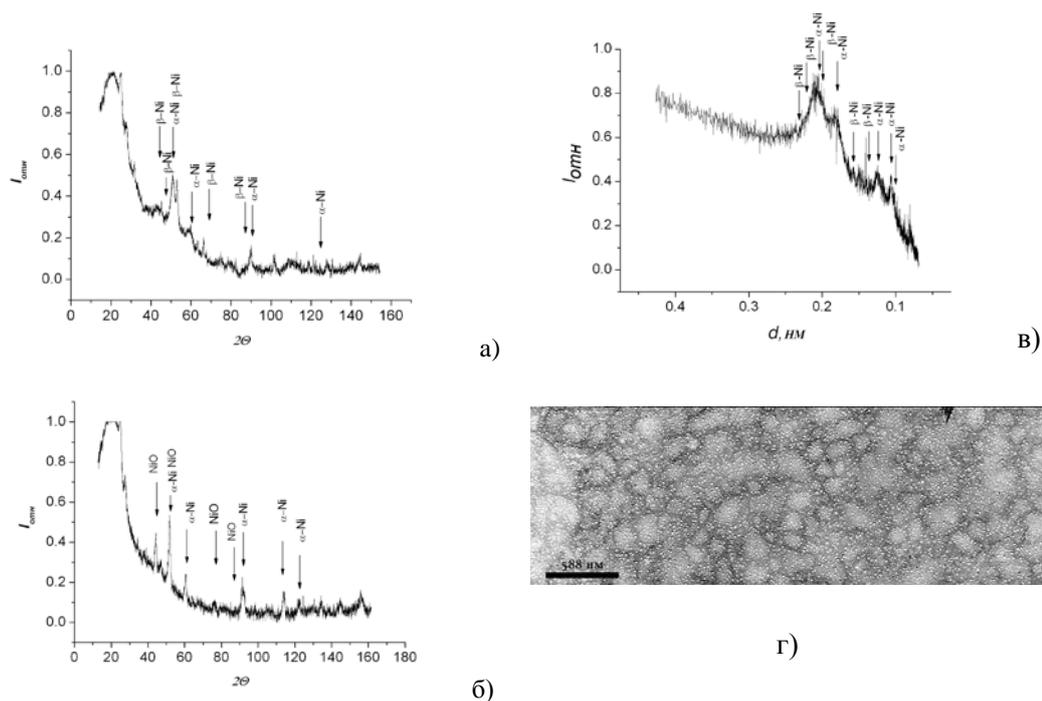


Рис.1. Фазовый состав пленки Ni4: а) рентгенограмма в исходном состоянии; б) после отжига при 873 К в течение 5 мин, в) электронограмма в исходном состоянии

Рис. 2 демонстрирует характерные температурные зависимости электросопротивления пленок Ni и температурные интервалы структурных изменений. Из рис. 1б и рис. 2 можно увидеть, что нагрев пленок Ni со структурой смеси ГЦК и ГПУ фаз до 300 – 320 °С приводит к превращению ГПУ фазы в ГЦК. Свеженанпыленные пленки со структурой ГЦК Ni претерпевают структурные изменения при нагреве выше 420 – 450 °С. Эти структурные изменения связаны со значительным укрупнением зерен. При этом размер ОКР для ГЦК Ni возрастает более чем в 8 раз после нагрева до 600 °С.

Показано, что энергия активации начала фазового превращения ( $E_A$ ), рассчитанная по методу Киссенджера [9] в случае распада ГПУ Ni превышает  $E_A$  начала процессов рекристаллизации почти в три раза и составляет ~21000 К. Кроме того, показано, что увеличение скорости осаждения приводит к увеличению энергии активации начала процессов рекристаллизации и свидетельствует об образовании более стабильной структуры в пленках.

На рис. 3 приведена характерная кривая намагничивания для пленки Ni6 в свеженанпыленном состоянии.

Анализ кривых намагничивания пленок никеля демонстрирует анизотропию магнитных свойств. Гистерезис намагничивания регистрируется только в поле, параллельном пленке ГЦК Ni. При этом, коэрцитивная сила не превышает ~200 А/м. В пленках Ni4 со структурой смеси ГЦК и ГПУ фаз в свеженанпыленном состоянии гистерезис магнитных свойств не регистрировался при любой ориентации поля.

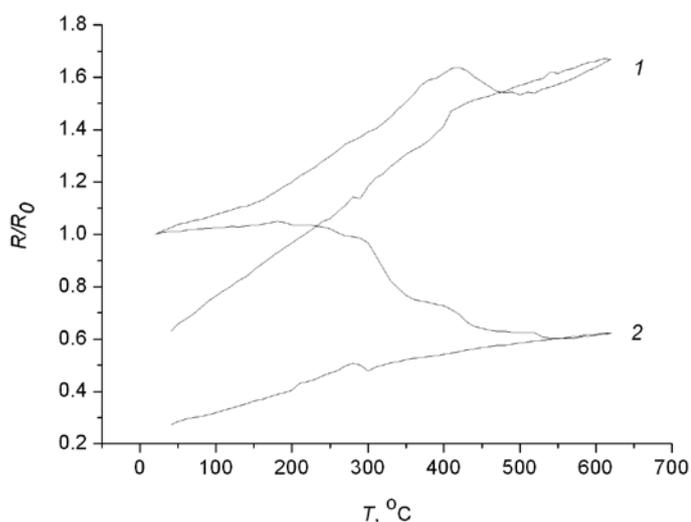


Рис. 2 Температурная зависимость электросопротивления пленок: 1) Ni5 – со структурой ГЦК; 2) Ni4 со структурой смеси ГЦК и ГПУ фаз

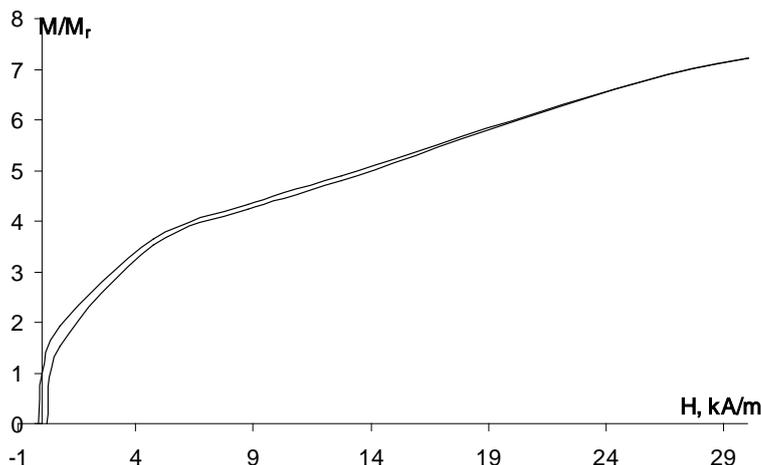


Рис. 3 – Кривая намагничивания свеженасыпленных пленок Ni6

Низкую коэрцитивную силу (0,2 – 0,4 кА/м) в исходных пленках можно объяснить отсутствием истинно доменной структуры, поскольку, например, минимальные размеры доменов для пленок железа по теоретическим расчетам в среднем должны составлять  $\geq 50$  нм [10], а в нашем случае – размер ОКР в исходных пленках не превышает 5 – 10 нм.

В результате следует отметить, рентгеноструктурный анализ, оценка размеров (L) областей когерентного рассеяния (ОКР) показали, что в свеженасыпленных пленках, полученных при низкой энергии распыленных атомов и низкой скорости напыления (~85 пм/с) образуется смесь ГЦК Ni (L=5 нм) и следов ГПУ Ni (L=9 нм) и оксида NiO. Увеличение энергии распыленных атомов путем снижения давления плазмообразующего газа со 120 до 53 или 16 мПа приводит к образованию в свеженасыпленных пленках смеси ГЦК Ni и следов оксида NiO. Показано, что почти двухкратное увеличение скорости напыления приводит к увеличению ОКР на ~20 %. Нагрев пленок Ni со структурой смеси ГЦК и ГПУ фаз до 300 – 320 °C приводит к распаду ГПУ фазы и росту ОКР ГЦК фазы. Свеженасыпленные пленки со структурой ГЦК Ni подвергаются структурным изменениям при нагреве до более высоких температур, выше 350 – 450 °C. Эти изменения связаны, в основном, с рекристаллизационными процессами. Размер ОКР ГЦК Ni в этом случае увеличивается почти в 2 раза. В работе показано, что энергия активации ( $E_A$ ), рассчитанная по методу Киссенджера, в случае начала распада ГПУ Ni превышает  $E_A$  начала рекристаллизации почти в три раза и составляет ~21000 К. Также показано, что увеличение скорости напыления приводит к повышению энергии активации начала рекристаллизации и свидетельствует об образовании более стабильной структуры в пленках. Анализ кривых намагничивания пленок Ni демонстрирует анизотропию магнитных свойств. Гистерезис намагничивания наблюдается только в параллельном пленке поле. При этом коэрцитивная сила не превышает 200 А/м.

### Библиографические ссылки

1. Молоковский С. И. Интенсивные электронные и ионные пучки. / С. И. Молоковский, А. Д. Сушков Л., 1972. –279 с
2. Технология токих пленок.Т.1. Под ред. Майсела Л., Гленга Р. – М., 1977. –662 с.
3. Тонкие пленки, взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж.Поута – М., 1982, 575 с.
4. Черняев В. Н. Физико-технические процессы в технологии РЭА. / В. Н Черняев. – М., 1987. –375 с.
5. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под ред. Р. Бериша. – М., 1986. – 484 с.
6. **Bashev V. F.** Structure and electrical properties of Ag-W films in metastable states/ V.F. Bashev, F.F. Dotshenko, I.S. Miroshnichenko, V.H. Pasalsky // The Phisics of Metals and Metallography, 1992. – V. 73, № 2. – P. 152 – 156.
7. Доценко Ф. Ф. Фізичні передумови формування наднерівноважних станів та оцінка складу напилених сплавів. /Ф.Ф. Доценко, В. Ф. Башев. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Фізика. Радіоелектроніка» – вип. 7. – Дн.: ДДУ, 2001. – С. 8 – 17.
8. Грант У. А. Приготовление аморфных сплавов с помощью ионной имплантации. /У. А. Грант, А. Али, Л. Т. Чаддертон, П. Дж. Грунди, Е Джонсон. / Быстрозакаленные металлы, под ред. Б. Кантора – М., 1983. – С. 52 – 57.
9. **Kissinger H. E.** Variation of peak temperature with heating rate. / Н. Е. Kissinger. //J. Res. Nat. Bur. Stand, 1956, V. 57, № 4. – P. 217 – 220.
10. **Вертман А. А.** Исследование систем кобальт-углерод и никель-углерод. / А. А. Вертман, В. К. Григорович, А. А. Недумов // ДАН СССР. – 1965. – Т. 162, №6. – С. – 1304 – 1305.

Надійшла до редколегії 06.06.2011